

Docket No.: 49657-819

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Itaru KANNO, et al.

Serial No.:

Group Art Unit:

Filed: October 04, 2000

Examiner:

For: **CLEANING AGENT FOR SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD OF
FABRICATING SEMICONDUCTOR DEVICE**



**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

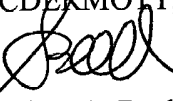
Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:
Japanese Patent Application No. 11-285515,
filed October 6, 1999

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Stephen A. Becker
Registration No. 26,527

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 SAB:dtb
Date: October 4, 2000
Facsimile: (202) 756-8087

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

44657-819
Kanno, et al.
October 4, 2000
McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年10月 6日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第285515号

出願人
Applicant (s):

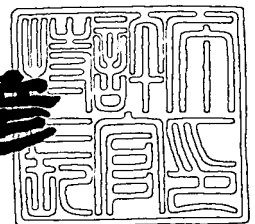
三菱電機株式会社
住友化学工業株式会社



1999年11月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3077823

【書類名】 特許願

【整理番号】 516824JP01

【提出日】 平成11年10月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

【氏名】 菅野 至

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

【氏名】 横井 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

【氏名】 森田 博之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 一木 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区新川二丁目27番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 根津 秀明

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 高島 正之

【特許出願人】

【識別番号】 000006013

【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064746

【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100091409

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 英彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100096781

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀井 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100096792

【弁理士】

【氏名又は名称】 森下 八郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

、【物件名】 要約書 1

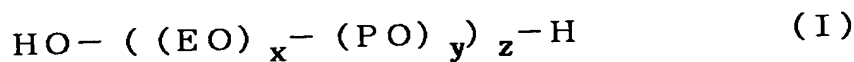
・【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

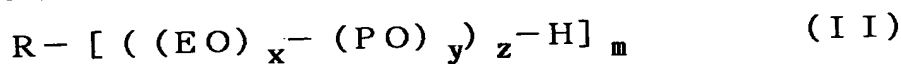
【発明の名称】 半導体装置用洗浄剤および半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水酸化物と、水と、下記一般式 (I) および／または一般式 (II) で表わされる化合物と、を含む半導体装置用洗浄剤。



(EO は、オキシエチレン基を示し、PO は、オキシプロピレン基を示す。x および y は、 $x / (x + y) = 0.05 \sim 0.4$ を満足する整数を示す。z は正の整数を示す。)



(EO, PO, x, y, z は、一般式 (I) における定義と同じである。R は、アルコールまたはアミンの、水酸基またはアミノ基の水素原子を除いた残基を示し、m は 1 以上の整数を示す。)

【請求項 2】 前記水酸化物は、水酸化アンモニウムを含む、請求項 1 に記載の半導体装置用洗浄剤。

【請求項 3】 前記水酸化物は、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、カリウムの水酸化物およびナトリウムの水酸化物からなる群より選ばれる、請求項 1 に記載の半導体装置用洗浄剤。

【請求項 4】 前記洗浄剤中に含まれる前記水酸化物の濃度は、0.01 重量%～31 重量%である、請求項 1 に記載の半導体装置用洗浄剤。

【請求項 5】 一般式 (I) または (II) で表わされる化合物中の、オキシプロピレン基の合計量の平均分子量が 500～5000 である、請求項 1 に記載の半導体装置用洗浄剤。

【請求項 6】 一般式 (I) および／または (II) で表わされる化合物と、水酸化物との重量比が、 $(0.3 \times 10^{-4} \sim 1) : 1$ である、請求項 1 に記載の半導体装置用洗浄剤。

【請求項 7】 前記洗浄剤の pH は 8 以上である、請求項 1 に記載の半導体装置用洗浄剤。

【請求項 8】 1 重量%以下の過酸化水素をさらに含む、請求項 1 に記載の

半導体装置用洗浄剤。

【請求項 9】 ドライエッチング処理を終えた半導体基板を準備する第 1 工程と、

前記半導体基板の表面を、請求項 1 に記載された洗浄剤で洗浄する第 2 工程と、を備えた、半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 前記第 1 工程は、レジストパターンを用いて、前記ドライエッチングを行なう工程と、

前記レジストパターンをアッシング除去する工程と、を含む、請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記第 1 工程は、前記半導体基板の上に前記ドライエッチングにより、タングステンを含む金属膜および／またはシリコン材料を露出させる工程を含む、請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 前記第 1 工程は、前記半導体基板の上に、レジストパターンを用いる前記ドライエッチングにより、ポリシリコンとタングステンを含む配線パターンを形成する工程と、

前記レジストパターンを除去する工程と、を含む、請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 前記第 1 工程は、

前記半導体基板の上に、タングステンを含む配線パターンを形成する工程と、

前記配線パターンの上に絶縁膜を形成する工程と、

前記絶縁膜中に、レジストパターンを用いる前記ドライエッチングにより、接続孔を形成する工程と、

前記レジストパターンを除去する工程と、を含む、請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 前記第 1 工程は、

前記半導体基板の上に、少なくとも 2 種類の酸化シリコン系絶縁膜を形成する工程と、

前記 2 種類の酸化シリコン系絶縁膜を前記ドライエッチングする工程と、を含む、請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 5】 前記洗浄は、前記洗浄剤の液温度を 2 0℃～6 5℃に設定し、

前記半導体基板を前記洗浄剤中に浸漬することにより行なう、請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 6】 前記洗浄は、前記洗浄剤の液温度を 2 0℃～6 5℃に設定し、

前記半導体基板に前記洗浄剤をスプレーすることにより行なう、請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 7】 前記洗浄は、超音波を前記半導体基板に入射して行なう、請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、一般に洗浄剤に関するものであり、より特定的には、ドライエッチング処理を行なった半導体基板を洗浄するための洗浄剤に係る。この発明は、また、そのような洗浄剤を用いて、ドライエッチング処理を終えた半導体基板を洗浄する工程を含む、半導体装置の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体集積回路においては、デバイスの高速化、高性能化を図るために、パターンの微細化が推し進められている。デバイス性能に影響を与えるトランジスタ部のみならず、キャパシタや多層配線工程においても、微細化が図られている。

【0 0 0 3】

レジストをマスクに用いるドライエッチングにより微細パターンを形成するためには、レジストパターンの微細化と、より異方性の高いドライエッチングが必要となっている。その結果、ドライエッチングに用いたレジストを除去するためのアッシング後において、微細パターン上に付着するレジスト残渣物の量が多くなり、従来の洗浄液では除去が困難となってきた。

【0 0 0 4】

また、パターンの微細化により、デバイスの歩留まりを大きく左右するパーティクルについても、その対象粒径が小さくなり、より微小なパーティクルを除去する必要がある。

【0005】

現在、レジスト残渣物の除去やパーティクル除去には、一般的にアンモニアと過酸化水素水の混合液（以下、APMと略する）が広く用いられている。APMは、アルカリ性の洗浄液で、シリコン酸化物等のデバイス材料を微小エッチングし、レジスト残渣物やパーティクルを除去する効果を有している。アルカリ性の水溶液中では、シリコン基板やパーティクルがマイナスに帯電するため、パーティクルが基板に付着しにくくなることが学会等で報告されており、この現象がAPMの高い洗浄効果を説明する理由と考えられている。

【0006】

0.15 μm 以下のデザインルールのデバイスでは、ゲート電極やビット線等の配線に、低抵抗の材料であるタングステンあるいはタングステン合金等の金属材料が使用されている。タングステンや窒化タングステン等の合金は、APMに含まれる過酸化水素水との反応により、溶解するという性質がある。そのため、これらの材料が露出する場合には、APMを使用できない。また、これを避けるために、過酸化水素水を含まない、アンモニアと水の混合液（希釈アンモニア水）を洗浄液に用いた場合、タングステンの溶解は抑えられるが、半導体基板であるシリコンや、配線材料あるいはキャパシタの電極材料に用いられているポリシリコンまたはアモルファスシリコン等のシリコン材料が、アンモニアとの反応によって溶解する。

【0007】

上記アンモニア水以外にもアルカリ性の洗浄液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の水溶液（一般的には現像液として使用されているもの）や、有機アミンを含む水溶性有機溶剤等があるが、いずれもシリコンを溶解し、また洗浄性能が低い。

【0008】

したがって、現状では、タングステンや窒化タングステン等の合金と、シリコ

ンとが同時に露出する状態において、レジスト残渣物やパーティクルを除去する適当な洗浄液がない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

以下に、タングステンとシリコンとが同時に露出する工程を有する、従来の半導体装置の製造方法の問題点について述べる。

【0010】

図2は、従来の洗浄剤を用いて形成した半導体装置の断面図である。半導体基板1の主表面上に、各素子領域を分離絶縁するための分離絶縁膜2が設けられている。半導体基板1上に、ゲート絶縁膜3を介して、ポリシリコン4とタングステン（またはタングステン合金）5が積層状に形成されたゲート電極6が形成されている。ゲート電極6を覆うように、半導体基板1の上に層間絶縁膜7が設けられている。層間絶縁膜7中に、半導体基板1の表面を露出させる接続孔7aとゲート電極6の表面上に達する接続孔7bが形成され、それぞれの接続孔7a、7bにタングステンからなる埋込導電層8が埋込まれている。層間絶縁膜7の上に、埋込導電層8に接続されるように、タングステンまたはタングステン合金からなるビット線9が設けられている。ビット線9を覆うように、層間絶縁膜7の上に層間絶縁膜10と11が設けられている。層間絶縁膜11、10、7を貫通して、半導体基板1の表面を露出させる接続孔12aが形成されている。接続孔12aの側壁面および底面を被覆するように、タングステンからなる埋込導電層12が設けられている。なお、この埋込導電層12は、本来、接続孔12a中に完全に埋込まれるべきものであるが、従来技術では、完全には埋込まれていない。

【0011】

層間絶縁膜11の上に、埋込導電層12に接続されるように、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなるアルミニウム配線層13が設けられている。図2に示す従来の半導体装置は、図3～図15に示す工程を経て形成される。

【0012】

次に、図2に示す従来の半導体装置の製造方法の問題点について説明する。

第1の問題点

従来の半導体装置では、電極材料として、タングステンまたはタングステン合金を使用しており、このような材料で形成されたゲート電極は、一般的に、メタルゲートと呼ばれている。なお、より以前の電極材料としては、タングステンシリサイド (WSi) が用いられていた。

【0013】

図3を参照して、半導体基板1の上に、分離絶縁膜2を形成する。次いで、半導体基板1の表面を酸化し、ゲート絶縁膜3を形成する。ゲート絶縁膜3の上に、電極材料のポリシリコン膜4とタングステン膜5を順次成膜し、その上に、レジストパターン14を形成する。

【0014】

図4を参照して、レジストパターン14をマスクにして、タングステン膜5とポリシリコン膜4を反応性イオンエッチング (ドライエッチング) し、ゲート電極6を形成する。

【0015】

図4と図5を参照して、酸素を含むガスのプラズマ処理 (アッシングと呼ばれる) により、レジストパターン14を除去する。このとき、ゲート電極6の側壁に、上方向に延びるレジスト残渣15が付着する。

【0016】

図5と図6を参照して、洗浄剤で処理することにより、レジスト残渣15を除去する。洗浄剤として、アンモニアと水の混合液 (希釈アンモニア水) が用いられている。希釈アンモニア水では、タングステンの溶解性は少ないが、ポリシリコンがアンモニアとの反応によって溶解する。そのため、ゲート電極6を構成するポリシリコン膜4が横方向にエッチングされて、ゲート電極6の幅が狭くなる。この結果、トランジスタの電気特性が劣化するという問題を引起こしてしまう。また、洗浄剤にAPMを用いる場合は、ポリシリコン膜4のエッチングは生じないが、タングステン膜5が激しく溶解してしまう。そのため、現実問題として、APMを使用できない。

【0017】

なお、この従来技術では、レジストマスクを用いたドライエッチングの場合を例示したが、窒化シリコン膜をマスクとして用いても、同様の問題が生じる。

【0018】

第2の問題点

次に、タングステンとシリコンとが同時に露出する工程を有する、従来の半導体装置の製造方法の第2の問題点について説明する。

【0019】

図7を参照して、半導体基板1の上にゲート電極6を形成し、その上に層間絶縁膜7を成膜する。層間絶縁膜7の上に、レジストパターン14を形成する。

【0020】

図8を参照して、レジストパターン14をマスクにして、層間絶縁膜7を反応性イオンエッチング（ドライエッチング）し、層間絶縁膜7中にコンタクトホール16を形成する。

【0021】

図8と図9を参照して、酸素を含むガスのプラズマ処理により、レジストパターン14を除去する。このとき、コンタクトホール16の側壁に、図のように上方向に延びるレジスト残渣15が付着する。

【0022】

図9を図10を参照して、洗浄剤の処理によりレジスト残渣15を除去する。洗浄剤は希釈アンモニア水である。この洗浄剤を用いると、タングステン膜5の溶解性は少ないが、半導体基板1のシリコンが等方的にエッチングされ、コンタクトホール16の底に窪み17が形成される。このような窪み17が形成されると、図2を参照して、埋込導電層8がコンタクトホール16内に完全に埋込まれず、ビット線9とゲート電極6との間で断線が生じたり、また半導体基板1とビット線9との間に断線が生じたりする。また、断線が生じない場合でも、抵抗が上昇するという問題が生じていた。洗浄剤にAPMを用いる場合は、半導体基板1のエッチングは生じないが、タングステン膜5が激しく溶解してしまう。そのため、現実的に、APMを使用することはできない。

【0023】

なお、この従来技術においては、レジストマスクを用いてドライエッチングを行なった場合を例示したが、窒化シリコン膜をマスクとしても、同様の問題が生じる。

【0024】

第3の問題点

次に、従来技術の第3の問題点について述べる。

【0025】

図11を参照して、半導体基板1上に、ゲート電極6、埋込導電層8、ビット線9を順次形成し、その上に層間絶縁膜10、11を成膜する。層間絶縁膜11の上に、レジストパターン14を形成する。

【0026】

図12を参照して、レジストパターン14をマスクにして、反応性イオンエッチング（ドライエッチング）により、コンタクトホール18を形成する。

【0027】

図12と図13を参照して、酸素を含むガスのプラズマ処理により、レジストパターン14を除去する。このとき、コンタクトホール18の側壁には、垂直上方向に延びるレジスト残渣15が付着する。

【0028】

図13と図14を参照して、洗浄剤で処理することにより、レジスト残渣15を除去する。

【0029】

さて、半導体装置の高集積化、微細化に伴い、基板表面の平坦化のために、異種の絶縁膜が複合して用いられるようになってきた。絶縁膜としては、熱酸化シリコン膜、CVDによる酸化シリコン膜、BやPを含有するBP SG膜等が挙げられる。

【0030】

本例において、層間絶縁膜7と層間絶縁膜10と層間絶縁膜11とは、それぞれ、材料が違う。たとえば、層間絶縁膜7はTEOSで形成され、層間絶縁膜10はBP SGで形成され、層間絶縁膜11はTEOSで形成される。コンタクト

ホールの形成は、この部分ではタングステンが露出しないため、洗浄剤として APM を使用する。APM は、シリコン酸化膜の溶解性があり、その種類によって、溶解量（エッチング量）に違いがある。層間絶縁膜 7 および層間絶縁膜 11 を構成する TEOS 膜より、層間絶縁膜 10 を構成する BPSG 膜の方が、APM でのエッチング量が大きい。このため、図のように、コンタクトホール 18 の壁面において、層間絶縁膜 10 が横方向にエッチングされ、コンタクトホール 18 の側壁面に凹凸が生じる。

【0031】

図 14 と図 15 を参照して、このような状態で、タングステンを CVD 法により成膜し、ドライエッチングによりエッチバック、あるいは化学機械研磨（CMP）によって、コンタクトホール 18 内にタングステンからなる埋込導電層 12 を形成する。このとき、コンタクトホール 18 の側壁に凹凸があることにより、コンタクトホール 18 内が完全に、タングステンで埋込まれず、図のように空洞が生じて、場合によっては、途中で断線が生じる。

【0032】

その結果、図 2 を参照して、その上に形成されるアルミニウム配線層 13 と半導体基板 1 とが接続されない。あるいは断線が生じなくても、アルミニウム配線層 13 と半導体基板 1 との間の抵抗が上昇するという問題点が生じていた。

【0033】

また、APM を用いた洗浄では、コンタクトホール 18 の径が大きくなり、場合によってはコンタクトホールの横に配置された配線等とのショートを起こすという問題点があった。

【0034】

APM 以外に、希釈アンモニア水を用いた場合でも、レジスト残渣の除去効果はある。しかし、希釈アンモニア水は、半導体基板をエッチングするため、適用できない。

【0035】

なお、本例では、半導体基板とのコンタクトを想定して説明したが、ゲート電極やビット線等他のものとのコンタクトを想定しても、同様の問題が生じる。

【0036】

以上説明したとおり、従来の洗浄剤、および従来の半導体装置の製造方法では、タングステンあるいは窒化タングステン等の合金、またはシリコンを溶解するという問題点があった。また、異種酸化膜のエッチング量の違いが生じるという問題点があった。その結果、配線や埋込導電層の断線、あるいは抵抗が上昇するといった、半導体装置の特性を劣化させる問題が生じていた。

【0037】

それゆえに、この発明の目的は、配線や埋込導電層の断線を生じないように改良された洗浄剤を提供することを目的とする。

【0038】

この発明の他の目的は、配線や埋込層の抵抗が上昇しないように改良された洗浄剤を提供することを目的とする。

【0039】

この発明の他の目的は、配線や埋込層の断線を生じないように改良された半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0040】

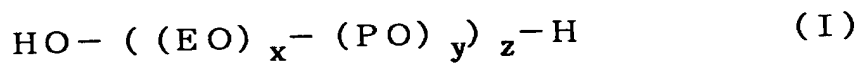
この発明の他の目的は、配線や埋込層の抵抗が上昇しないように改良された半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0041】

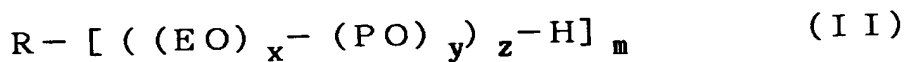
【課題を解決するための手段】

請求項1に係る洗浄剤は、水酸化物と、水と、下記一般式(I)および/または一般式(II)で表わされる化合物とを含む。

【0042】



(EOは、オキシエチレン基を示し、POは、オキシプロピレン基を示す。xおよびyは、 $x/(x+y)=0.05\sim0.4$ を満足する整数を示す。zは正の整数を示す)



(EO, PO, x, y, zは、一般式(I)における定義と同じである。Rは

、アルコールまたはアミンの、水酸基またはアミノ基の水素原子を除いた残基を示し、 m は1以上の整数を示す)

オキシエチレン基とは、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ で示され、オキシプロピレン基とは、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ または $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ で示される。

【0043】

$x/(x+y)$ の値が、0.05未満の場合、洗浄液調製時の溶解性が不十分となり、一方0.4より大きい場合は液の消泡性が不十分になる。

【0044】

ここで、一般式(I)および(II)における $(\text{EO})_x-(\text{PO})_y$ で示される部分は、ブロック共重合体でもランダム共重合体でもブロック性を帯びたランダム共重合体でもよく、これらの中でブロック共重合体が好ましい。

【0045】

前記Rを構成するアルコール類としては、2エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、トリデシルアルコール、オレイルアルコール、牛脂アルコール、およびヤシ油アルコール等の1価アルコールや、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、などの多価アルコールが挙げられ、アミン類としては、メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミンなどが挙げられる。

【0046】

請求項1に係る洗浄剤を用いれば、タングステンあるいは窒化タングステン等の合金、シリコン、および絶縁膜の溶解性がほとんどなく、かつ異種絶縁膜のエッチング量も同一となる。その結果、ゲート電極の幅が狭くならない等の効果を奏する。

【0047】

請求項 2 に係る洗浄剤において、上記水酸化物は、水酸化アンモニウムである。

【0048】

この発明によれば、水酸化物として、水酸化アンモニウムを用いるので、溶液中に不純物が少なく、半導体基板表面に不純物が残らない。

【0049】

請求項 3 に係る洗浄剤においては、上記水酸化物は、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、カリウムの水酸化物およびナトリウムの水酸化物からなる群より選ばれる。

【0050】

請求項 4 に係る洗浄剤においては、上記洗浄剤中に含まれる水酸化物の濃度は、好ましくは 0.01 ~ 31 重量% であり、さらに好ましくは 0.1 ~ 3 重量% である。水酸化物の濃度は、あまり低濃度では十分な洗浄効果が得られず、またあまり高濃度ではシリコンに対するエッチング量が多くなる。そのため、0.01 重量% ~ 31 重量% の範囲が好ましい。

【0051】

請求項 5 に係る洗浄剤においては、前記一般式 (I)、および/または (II) で表わされる化合物中の、オキシプロピレン基の合計量の平均分子量は 500 ~ 5000 である。

【0052】

平均分子量が過小であると洗浄効果が不十分となり、一方、平均分子量が過大であると調整時の溶解性が不十分となる。

【0053】

請求項 6 に係る洗浄剤においては、前記一般式 (I) および/または (II) で表わされる化合物と、前記水酸化物との重量比が、 $(0.3 \times 10^{-4} \sim 1) : 1$ である。

【0054】

共重合体の割合が過小であるとシリコンに対するエッチング量が多くなり、一方、共重合体の割合が過大であると消泡性が不十分になる。

【0055】

請求項7に係る洗浄剤においては、上記洗浄剤のpHは8以上にされている。

請求項8に係る洗浄剤においては、1重量%以下の過酸化水素をさらに含む。

【0056】

過酸化水素の含有量が多いとタングステンに対するエッチング量が大きくなるが、過酸化水素の含有量が1重量%以下であれば、タングステンのエッチング量も問題ないレベルに低減でき、かつ、過酸化水素を混合することでシリコンに対するエッチング量をより低減できるという効果が得られる。

【0057】

請求項9に係る半導体装置の製造方法においては、まず、ドライエッチング処理を終えた半導体基板を準備する。上記半導体基板の表面を、請求項1に記載された洗浄剤で洗浄する。

【0058】

従来の洗浄剤では、ゲート電極を構成するポリシリコン膜が横方向にエッチングされ、ゲート電極の幅が狭くなり、ひいてはトランジスタの電気特性が劣化するという問題を引起こしていたが、上記洗浄剤を用いることにより、ポリシリコン膜のエッチングがないため、ゲート電極の幅が狭くならない。

【0059】

請求項10に係る半導体装置の製造方法においては、上記第1工程は、レジストパターンを用いて、上記ドライエッチングを行なう工程と、上記レジストパターンをアッシング除去する工程とを含む。

【0060】

この発明によれば、微細パターン上に付着するレジスト残渣物の除去を効率よく行なうことができる。

【0061】

請求項11に係る半導体装置の製造方法においては、上記第1工程は、上記半導体基板の上に上記ドライエッチングにより、タングステンを含む金属膜および／またはシリコン材料を露出させる工程を含む。

【0062】

この発明によれば、タングステンや窒化タングステン等の合金とシリコンとが同時に露出する状態において、レジスト残渣物やパーティクルを効率よく除去することができる。

【 0 0 6 3 】

請求項 1 2 に係る半導体装置の製造方法においては、上記第 1 工程は、上記半導体基板の上に、レジストパターンを用いる上記ドライエッチングにより、ポリシリコンとタングステンを含む配線パターンを形成する工程と、上記レジストパターンを除去する工程とを含む。

【 0 0 6 4 】

この発明によれば、ゲート電極を構成するポリシリコン膜が横方向にエッチングされない。ひいては、ゲート電極の幅が狭くならない。

【 0 0 6 5 】

請求項 1 3 に係る半導体装置の製造方法においては、上記第 1 工程は、上記半導体基板の上に、タングステンを含む配線パターンを形成する工程と、上記配線パターンの上に絶縁膜を形成する工程と、上記絶縁膜中に、レジストパターンを用いる上記ドライエッチングにより、接続孔を形成する工程と、上記レジストパターンを除去する工程とを含む。

【 0 0 6 6 】

この発明によれば、接続孔の底に窪みが形成されなくなる。ひいては、接続孔の中に埋込導電層が完全に埋込まれるようになる。

【 0 0 6 7 】

請求項 1 4 に係る半導体装置の製造方法においては、上記第 1 工程は、上記半導体基板の上に、少なくとも 2 種類の酸化シリコン系絶縁膜を形成する工程と、上記 2 種類の酸化シリコン系絶縁膜を上記ドライエッチングする工程とを含む。

【 0 0 6 8 】

この発明によれば、コンタクトホール側の側壁面に凹凸が形成されない。ひいては、コンタクトホール内に、タングステン等が完全に埋込まれる。

【 0 0 6 9 】

請求項 1 5 に係る半導体装置の製造方法においては、上記洗浄は、上記洗浄剤

の液温度を 20℃～65℃に設定し、上記半導体基板を上記洗浄剤中に浸漬することにより行なう。

【0070】

液温度が 20℃以下の場合にはレジスト残渣の除去能力が低くなり、65℃以上の場合にはシリコンや絶縁膜への溶解性が増大する。そのため、液温度は 20℃～65℃の範囲で浸漬するのが好ましい。

【0071】

請求項 16 に係る半導体装置の製造方法においては、上記洗浄は、上記洗浄剤の液温度を 20℃～65℃に設定し、上記半導体基板に上記洗浄剤をスプレーすることにより行なう。

【0072】

液温度が 20℃以下の場合にはレジスト残渣の除去能力が低く、65℃以上の場合にはシリコンや絶縁膜への溶解性が増大するため、液温度が 20℃～65℃の範囲でスプレーによる洗浄方法が望ましい。

【0073】

請求項 17 に係る半導体装置の製造方法においては、上記洗浄は、超音波を上記半導体基板に入射して行なう。

【0074】

パーティクル除去等を目的とする場合には、洗浄処理において、超音波等の物理洗浄を併用すると、より洗浄効果が高まる。

【0075】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の実施の形態を図について説明する。

【0076】

図 1 は、本発明の実施の形態に係る洗浄剤を用いて製造した、半導体装置の断面図である。以下の点を除いて、従来の製造方法で形成した図 2 に示す半導体装置と、同一であるので、同一または相当する部分には同一の参照番号を付し、その説明を繰返さない。

【0077】

従来技術と本発明との異なる点は、図1を参照して、ポリシリコン膜4のエッチングがないため、ゲート電極の幅が狭くなっていない点である。

【0078】

また、コンタクトホール8の底部に、エッチングによる窪みが生じていない。

さらに、コンタクトホール12の側壁に凹凸が生じておらず、かつ、埋込導電層12が、コンタクトホール12内に完全に埋込まれている。

【0079】

【実施例】

以下、この発明実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0080】

実施例1、2、3および比較例1

被洗浄剤として、シリコン基板上に1000Åの二酸化ケイ素膜を形成した後、厚み2800Åのポリシリコン膜を形成したサンプルをテスト片に用いた。該テスト片を恒温浴中、45℃に保持された表1記載の洗浄剤に60分間浸漬し、浸漬前後のポリシリコン膜の膜厚を測定することにより、洗浄剤のポリシリコンに対するエッチング速度を調べた。結果を表1に示す。

【0081】

【表 1】

	洗浄液組成	エッチングレート
実施例 1	水酸化アンモニウム : 0.3 重量% アデカ L31* : 2.5ppm	3.0 Å/分
実施例 2	水酸化アンモニウム : 0.3 重量% アデカ TR702** : 2.5ppm	1.0 Å/分
実施例 3	水酸化アンモニウム : 0.3 重量% NFB2040*** : 2.5ppm	2.0 Å/分
比較例 1	水酸化アンモニウム : 0.3 重量%	35 Å/分

*アデカ L31 (旭電化工業株式会社製) : 一般式 (I) 中の $x/(x+y)$ が 0.1 であり、オキシプロピレン基の合計量の平均分子量が 950 である化合物

**アデカ TR702 (旭電化工業株式会社製) : 一般式 (I I) 中の $x/(x+y)$ が 0.2、オキシプロピレン基の合計量の平均分子量が 2500~3000、R がエチレンジアミンである化合物

***NFB2040 (青木油脂工業株式会社製) : 一般式 (I I) 中の $x/(x+y)$ が 0.35、オキシプロピレン基の合計量の平均分子量が 850、R が 2-エチルヘキシルアルコールである化合物

【0082】

なお、ポリシリコン膜の膜厚測定には、ナノメトリクス社製ナノスペック A F T を用いた。

【0083】

実施例 1, 2, 3 に示す組成の洗浄剤を用いることにより、ポリシリコン膜のエッチングを抑制することができた。

【0084】

実施例 4

実施例 4 では、ゲート電極の形成過程での、本洗浄剤の適用例について述べる。

【0085】

まず、図 3 および図 4 に示すものと同様の工程を経由する。次に、図 5 と図 6 を参照して、ゲート電極 6 の上面や側面に付着したレジスト残渣 15 の除去を、本発明に係る洗浄剤を用いて行なう。本洗浄剤は、タングステンあるいは窒化タ

ングステン等の合金、シリコン、絶縁膜の溶解性がほとんどなく、かつ異種絶縁膜のエッチング量も同一である。従来の洗浄剤では、ゲート電極 6 を構成するポリシリコン膜 4 が横方向にエッチングされて、ゲート電極 6 の幅が狭くなり、ひいては、トランジスタの電気特性が劣化するという問題を引起こしていた。しかし、本洗浄剤を用いれば、図 1 を参照して、ポリシリコン膜 4 のエッチングがないため、ゲート電極の幅が狭くならない。

【0086】

本洗浄剤の水酸化物は、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、カリウムの水酸化物またはナトリウムの水酸化物のどれかである。溶液中の不純物を考慮すると、半導体用途で実績がある水酸化アンモニウムが最も適している。

【0087】

実施例 5

次に、ゲート電極と接続するためのコンタクトホールおよび半導体基板 1 と接続するためのコンタクトホールの形成における本発明の実施例を説明する。

【0088】

まず、図 7 および図 8 に示す従来の工程と同様の工程を経由する。

図 9 の状態で、コンタクトホール 16 の側面に付着したレジスト残渣 15 の除去を、実施例 1 で記載した本洗浄剤の処理により行なう。本洗浄剤は、タングステンあるいは窒化タングステン等の合金、およびシリコンの溶解性がほとんどないため、図 10 に示すように、従来の洗浄剤で引起こされていた、半導体基板 1 のエッチングによる窪み、が生じない。その結果、図 1 を参照して、ビット線 9 とゲート電極 6 および半導体基板 1 とビット線 9 とが埋込導電層 8 を介して、正常に接続され、安定した電気的特性を得ることができる。

【0089】

実施例 6

本実施例は、半導体基板と接続するためのコンタクトホールの形成に係る。

【0090】

まず、図 11 および図 12 に示す従来工程と同様の工程を経る。

図 1 3 の状態で、コンタクトホール 1 8 の上面や側面に付着したレジスト残渣 1 5 の除去を、実施例 1 で記載した、本洗浄剤の処理により行なう。本洗浄剤は、シリコンおよび絶縁膜の溶解性がほとんどないため、図 1 4 に示すような、従来の洗浄剤で起こされていた、層間絶縁膜 1 0 の、エッチングによる、凹凸が生じない。その結果、図 1 を参照して、アルミニウム配線層 1 3 と半導体基板 1 とが埋込導電層 1 2 を介して正常に接続し、安定した電気的特性を得ることができる。

【0091】

また、従来の洗浄剤では、コンタクトホール 1 8 の全体的な径の広がりが生じ、場合によっては、コンタクトホールの横に配置された配線等のショートを引き起こしていたが、本洗浄剤を用いれば、絶縁膜のエッチング量が少ないため、コンタクトホール 1 8 の全体的な径の広がりが抑えられる。

【0092】

今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0093】

【発明の効果】

請求項 1 に係る洗浄剤を用いれば、タングステンあるいは窒化タングステン等の合金、シリコン、および絶縁膜の溶解性がほとんどなく、かつ絶縁膜のエッチング量も同一となる。その結果、ゲート電極の幅が狭くならない等の効果を奏する。

【0094】

請求項 2 に係る洗浄剤によれば、水酸化物として、水酸化アンモニウムを用いるので、溶液中に不純物が残らない。

【0095】

請求項 3 に係る洗浄剤によれば、上記水酸化物は、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、カリウムの水酸化物およびナトリウムの水酸化物からなる

群より選ばれるので、洗浄効果が増大する。

【0096】

請求項4に係る洗浄剤によれば、洗浄剤中に含まれる水酸化物の濃度が0.01重量%～31重量%にされているので、十分な洗浄効果が得られ、かつシリコンに対するエッチング量が多くなならない。

【0097】

請求項5に係る洗浄剤によれば、前記一般式(I)および/または(II)で表わされる化合物中の、オキシプロピレン基の合計量の平均分子量は500～5000にされているので、洗浄効果が十分であり、かつ調整時の溶解性も支障をきたさない。

【0098】

請求項6に係る洗浄剤によれば、シリコンに対するエッチング量が多くならず、また、消泡性が不十分とならない。

【0099】

請求項7に係る洗浄剤によれば、洗浄剤のpHは8以上にされているので、洗浄効果が高まる。

【0100】

請求項8に係る洗浄剤によれば、1重量%以下の過酸化水素を含むので、タングステンのエッチング量も問題ないレベルに低減でき、かつシリコンに対するエッチング量をより低減できるという効果が得られる。

【0101】

請求項9に係る半導体装置の製造方法によれば、ポリシリコン膜のエッチングがないため、ゲート電極の幅が狭くならないという効果を奏する。

【0102】

請求項10に係る半導体装置の製造方法によれば、微細パターン上に付着するレジスト残渣物の除去を効率よく行なうことができる。

【0103】

請求項11に係る半導体装置の製造方法によれば、タングステンや窒化タングステン等の合金とシリコンとが同時に露出する状態において、レジスト残渣物や

パーティクルを効率よく除去することができるという効果を奏する。

【0104】

請求項 1 2 に係る半導体装置の製造方法によれば、ゲート電極を構成するポリシリコン膜が横方向にエッチングされない。ひいては、ゲート電極の幅が狭くならないという効果を奏する。

【0105】

請求項 1 3 に係る半導体装置の製造方法によれば、接続孔の底に窪みが形成されなくなる。ひいては、接続孔の中に埋込導電層が完全に埋込まれるようになるという効果を奏する。

【0106】

請求項 1 4 に係る半導体装置の製造方法によれば、コンタクトホールの側壁面に凹凸が形成されない。ひいては、コンタクトホール内に、タングステン等が完全に埋込まれるという効果を奏する。

【0107】

請求項 1 5 に係る半導体装置の製造方法によれば、レジスト残渣の除去能力を良好に保ち、かつシリコンや絶縁膜の溶解性を増大させないようにすることができる。

【0108】

請求項 1 6 に係る半導体装置の製造方法によれば、レジスト残渣の除去能力が低下せず、かつシリコンや絶縁膜への溶解性が増大しないという効果を奏する。

【0109】

請求項 1 7 に係る半導体装置の製造方法によれば、上記洗浄を、超音波を半導体基板に入射して行なうので、より洗浄効果が高まるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施の形態に係る洗浄剤を用いて製造した半導体装置の断面図である。

【図 2】 従来の製造方法によって形成した半導体装置の断面図である。

【図 3】 従来の半導体装置の製造方法における第 1 の工程における半導体装置の断面図である。

【図 4】 従来の半導体装置の製造方法の順序の第 2 の工程における半導体装置の断面図である。

【図 5】 従来の半導体装置の製造方法の順序の第 3 の工程における半導体装置の断面図である。

【図 6】 従来の半導体装置の製造方法の順序の第 4 の工程における半導体装置の断面図である。

【図 7】 従来の半導体装置の製造方法の順序の第 5 の工程における半導体装置の断面図である。

【図 8】 従来の半導体装置の製造方法の順序の第 6 の工程における半導体装置の断面図である。

【図 9】 従来の半導体装置の製造方法の順序の第 7 の工程における半導体装置の断面図である。

【図 1 0】 従来の半導体装置の製造方法の順序の第 8 の工程における半導体装置の断面図である。

【図 1 1】 従来の半導体装置の製造方法の順序の第 9 の工程における半導体装置の断面図である。

【図 1 2】 従来の半導体装置の製造方法の順序の第 1 0 の工程における半導体装置の断面図である。

【図 1 3】 従来の半導体装置の製造方法の順序の第 1 1 の工程における半導体装置の断面図である。

【図 1 4】 従来の半導体装置の製造方法の順序の第 1 2 の工程における半導体装置の断面図である。

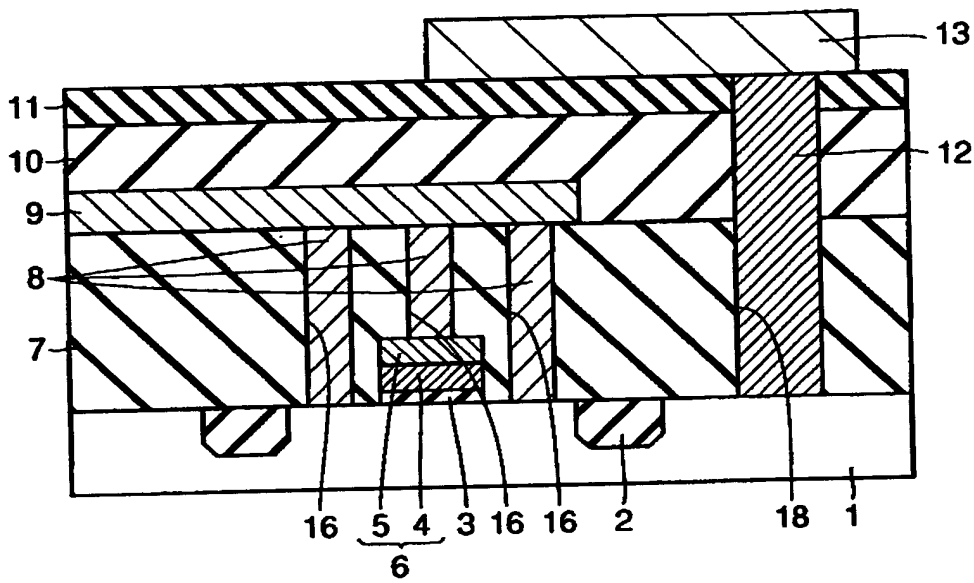
【図 1 5】 従来の半導体装置の製造方法の順序の第 1 3 の工程における半導体装置の断面図である。

【符号の説明】

1 半導体基板、4 ポリシリコン膜、5 タングステン膜、6 ゲート電極、7 TEOS膜、1 0 BPSG膜、1 1 TEOS膜、1 2 コンタクトホール。

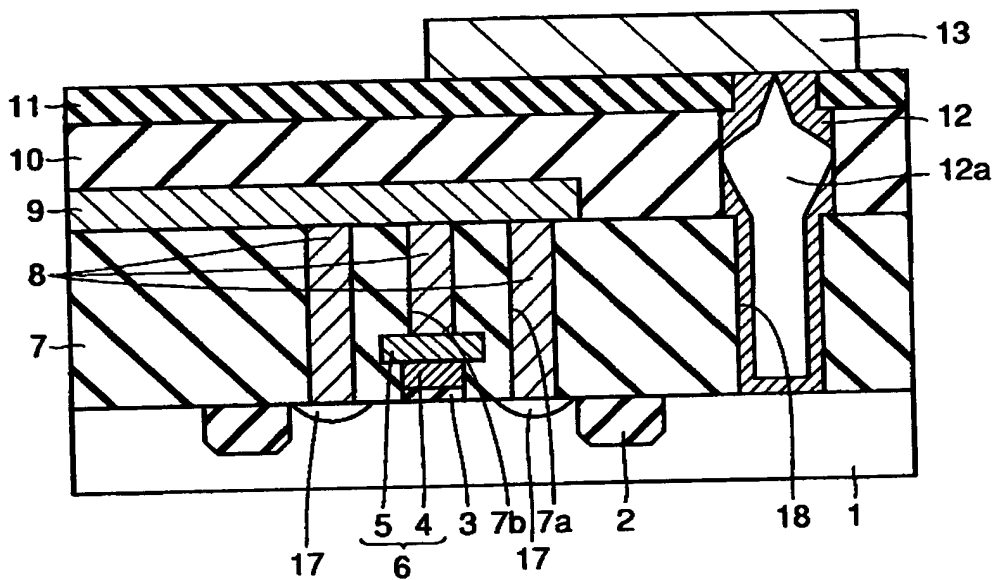
【書類名】 図面

【図1】

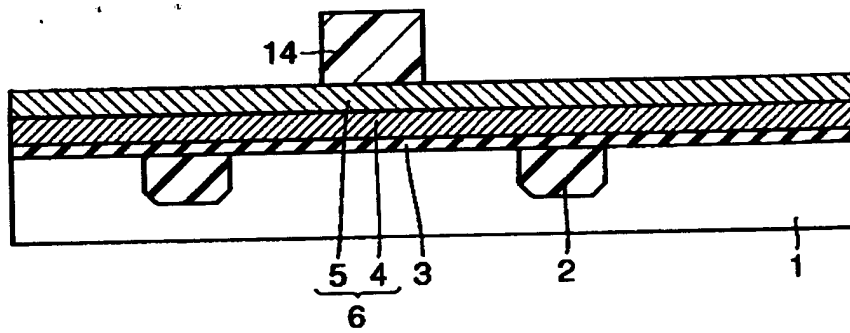


- 1: 半導体基板 4: ポリシリコン膜 5: タングステン膜
6: ゲート電極 7: TEOS膜 10: BPSG膜
11: TEOS膜 12: コンタクトホール

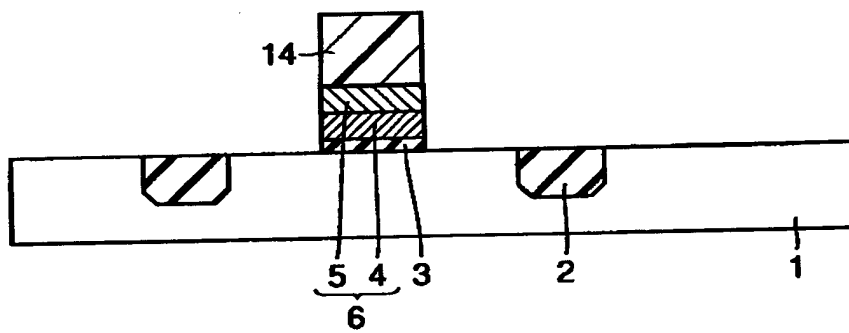
【図2】



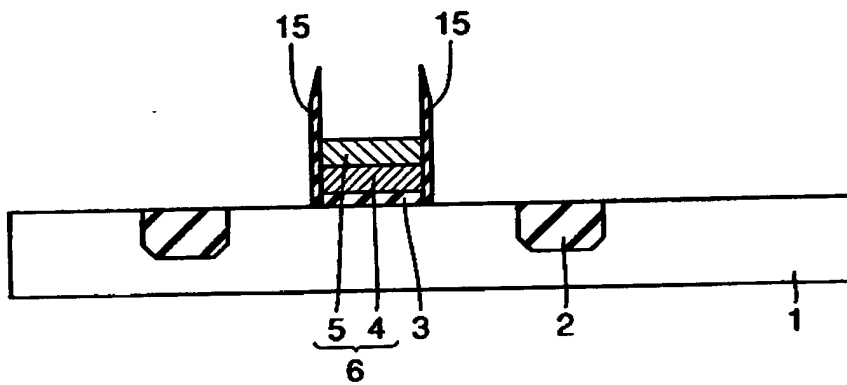
【図3】



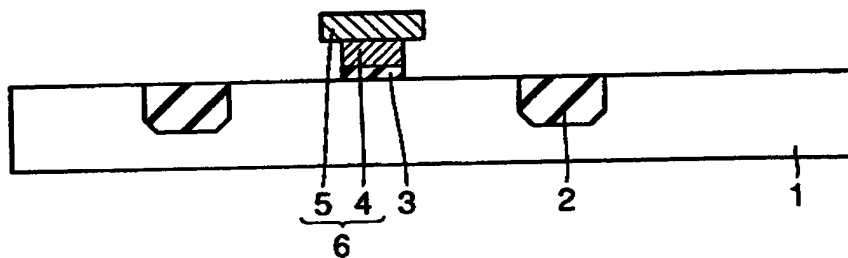
【図4】



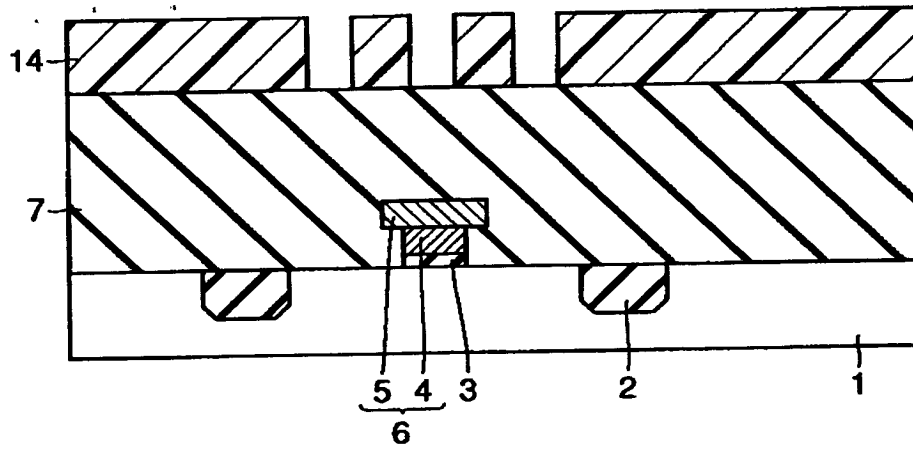
【図5】



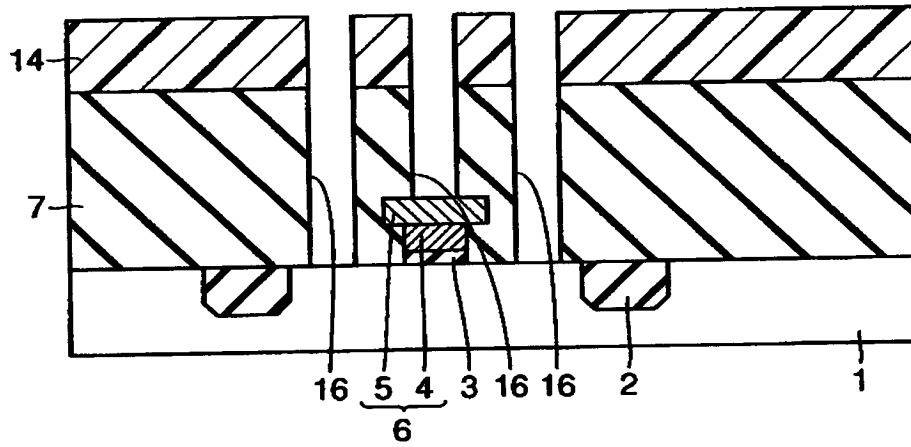
【図6】



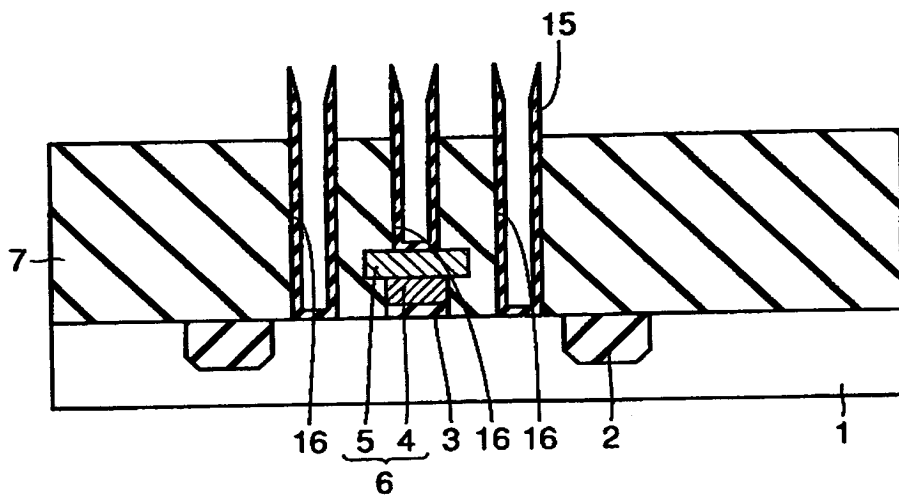
【図7】



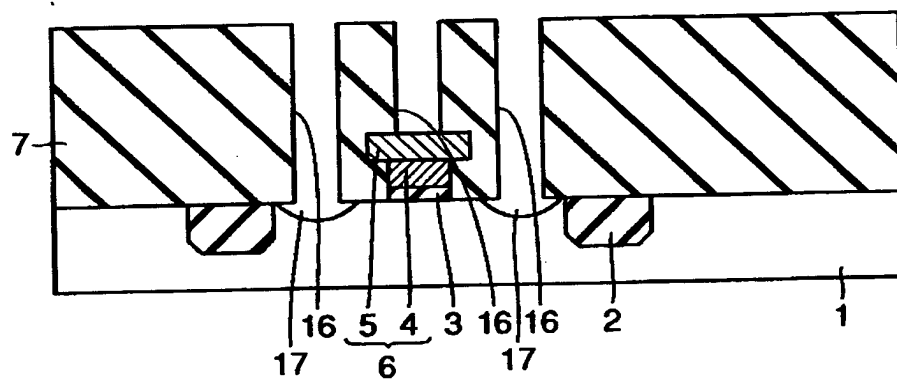
【図8】



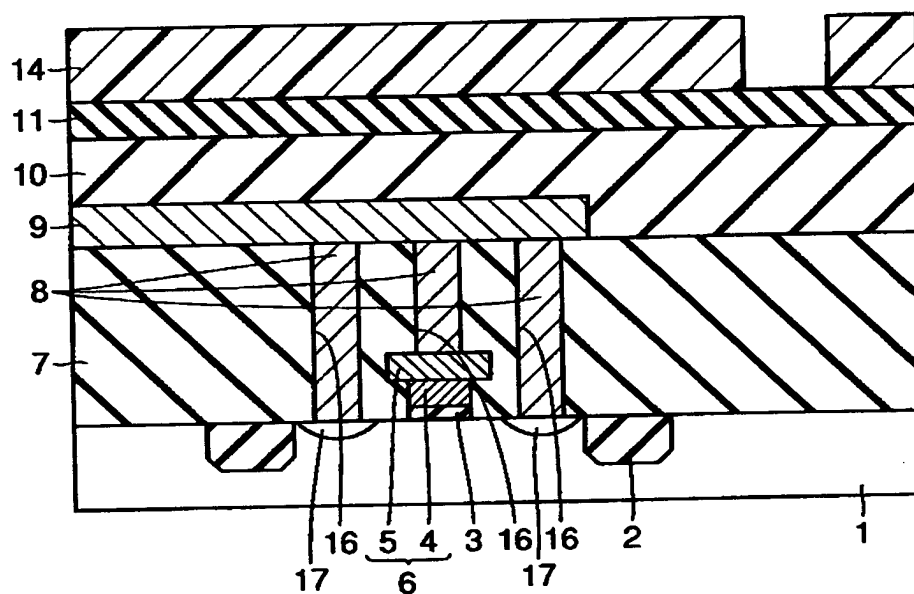
【図9】



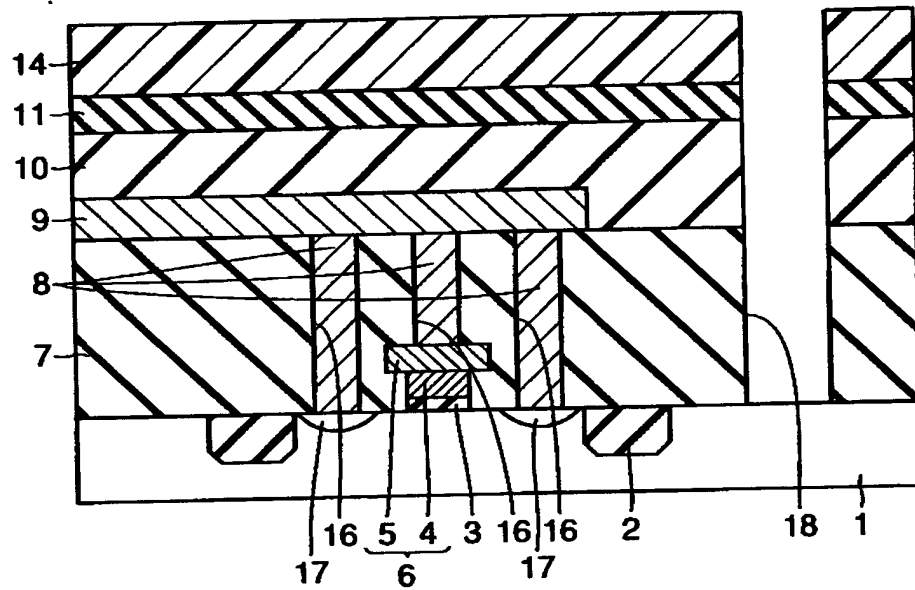
【図 1 0】



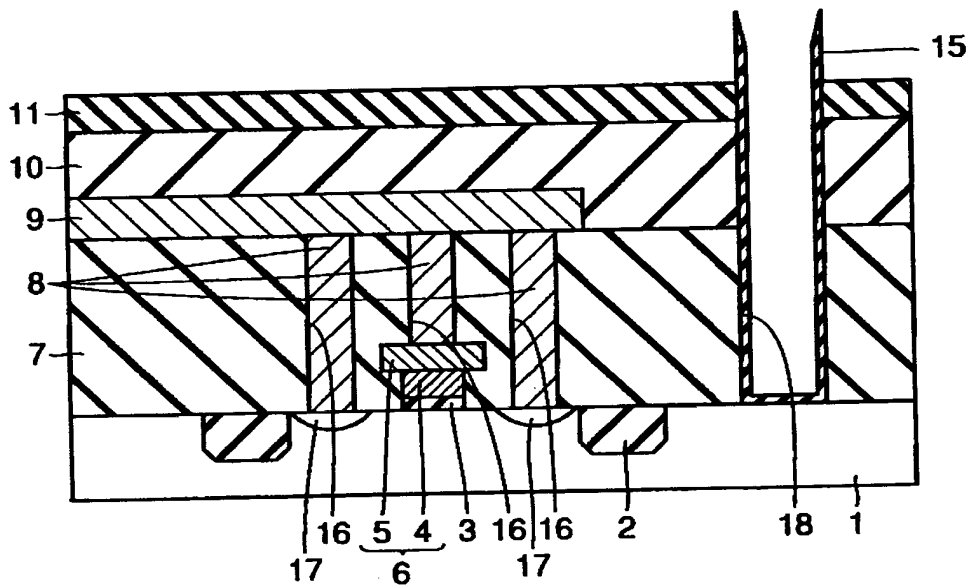
【図 1 1】



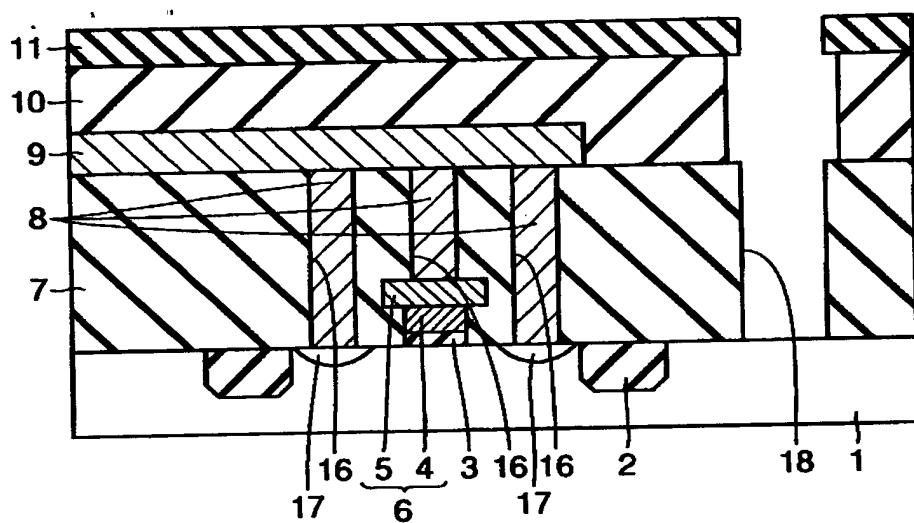
【図 12】



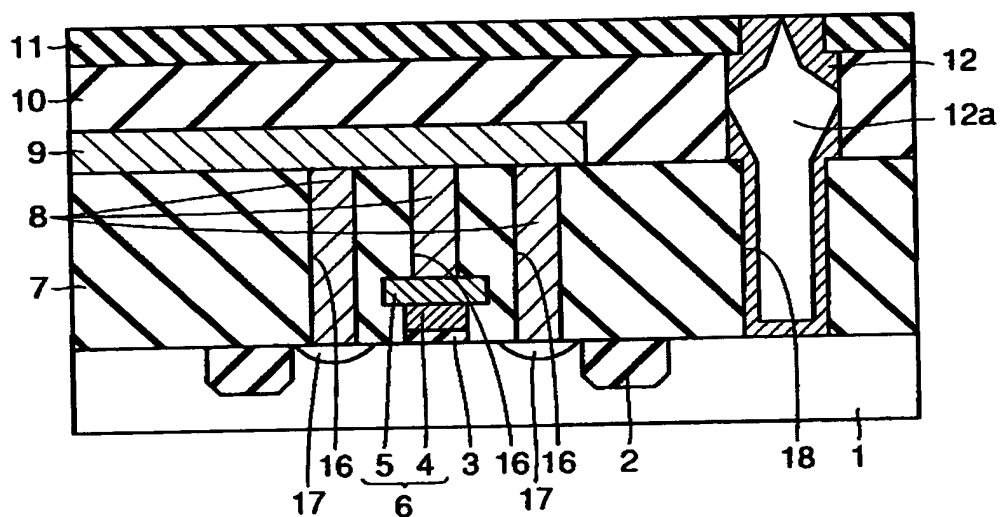
【図 13】



【図 1 4】



【図 1 5】

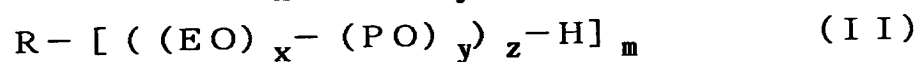
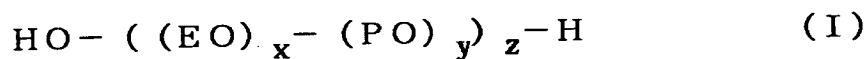


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 配線や埋込導電層の断線が生じないように改良された洗浄剤を提供することを主要な目的とする。

【解決手段】 当該半導体装置用洗浄剤は、水酸化物と、水と、下記一般式（I）および／または一般式（II）で表わされる化合物と、を含む。



【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006013]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

氏 名

三菱電機株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社